

New surfactant soluble modified bio-polymer - obtained from chitosan and cyclic di:carboxylic anhydride, used in cosmetic or pharmaceutical compositions as moisture regulator

Patent Number : DE19604180

International patents classification : C08B-037/08 A61K-007/00 A61K-007/48 A61K-031/70 A61K-031/73 A61K-047/36

• Abstract :

DE19604180 A Biopolymers (I) with improved surfactant solubility are obtained by reacting chitosan (II) with cyclic dicarboxylic anhydrides (III). Also claimed are the preparation of (I).

USE - The use of (I) is claimed for the preparation of cosmetic or pharmaceutical preparations. (I) have moisture regulating and film-forming properties, and are especially used in skin or hair-care compositions. Typically (I) are used for reducing loss of moisture from the skin. Cosmetic or pharmaceutical compositions contain (I) at 0.1-5 (preferably 0.5-2) weight %.

ADVANTAGE - Unlike natural (II), (I) form stable, clear solutions in the presence of anionic and/or nonionic surfactants or under alkaline conditions. The desirable use properties of (II) are maintained. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19604180 A1 19970807 DW1997-37 C08B-037/08 6p * AP: 1996DE-1004180 19960206
EP-789034 A2 19970813 DW1997-37 C08B-037/08 Ger 7p AP:
1997EP-0101242 19970128 DSR: DE ES FR GB IT NL
JP09221503 A 19970826 DW1997-44 C08B-037/08 6p AP:
1997JP-0023625 19970206
DE19604180 C2 19971218 DW1998-03 C08B-037/08 5p AP:
1996DE-1004180 19960206

Priority n° : 1996DE-1004180 19960206

Covered countries : 7

Publications count : 4

Cited patents : No-SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) HENKEL AG

Inventor(s) : MOELLER H; WACHTER R

• Accession codes :

Accession N° : 1997-394734 [37]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-126986

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E07 A10-E09
A12-V01 A12-V04 B04-C02E3 B14-R01
B14-R02 D08-B D08-B03

Derwent Classes : A11 A96 B04 D21

Compound Numbers : R03882-Q R03882-
U R00842-Q R00842-U

• Update codes :

Basic update code :1997-37
Equiv. update code :1997-37; 1997-44;
1998-03



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑩ Offenlegungsschrift
DE 196 04 180 A 1

②① Aktenzeichen: 196 04 180.5
②② Anmeldetag: 6. 2. 96
②③ Offenlegungstag: 7. 8. 97

⑤① Int. Cl.⁸:
C 08 B 37/08
A 61 K 7/48
A 61 K 31/70
// B01F 17/42, 17/08,
17/10, 17/28, 17/44,
17/56, 17/30, 17/22,
17/34

DE 196 04 180 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Wachter,
Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
FR 27 01 266
EP 03 82 150 B1
WO 91 05 808
SU 802290 in Derwent 81-81269D/44;
JP 02107601 A in Derwent 90-167445/22;
Makromol. Chem., 1976, 177, 3589-3600;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Biopolymere mit verbesserter Tensidlöslichkeit

⑤⑦ Es werden neue Biopolymere mit verbesserter Löslichkeit mit anionischen und nichtionischen Tensiden vorgeschlagen, die man erhält, indem man kationische Biopolymere vom Chitosantyp mit Dicarbonsäureanhydriden derivatisiert.

DE 196 04 180 A 1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Biopolymere mit verbesserter Löslichkeit in Tensiden, die man erhält, indem man kationische Biopolymere vom Chitosantyp mit Dicarbonsäureanhydriden derivatisiert, ein Verfahren zur Herstellung der Derivate sowie deren Verwendung zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Bei der Herstellung moderner Hautpflege­mittel werden vielfach Stoffe mit­verwendet, deren Aufgabe es ist, den Feuchtigkeitsverlust der Haut zu vermindern bzw. zu regulieren. Typische Beispiele für kosmetische Zusatzstoffe dieser Art sind Hyaluronsäure und insbesondere Chitosan, ein kationisches Biopolymer, das aus maritimem Chitin gewonnen wird. Neben den Feuchtigkeitsregulatoren können die Formulierungen weitere Inhaltsstoffe und in aller Regel anionische und/oder nichtionische Tenside bzw. Emulgatoren enthalten. In diesen Fällen kann es zu einer Wechselwirkung zwischen Tensiden und Chitosanen kommen, was zu einer unerwünschten Trübung oder Ausfällungen in der ansonsten klaren Formulierung führt und die Vermarktung der Produkte erschwert bzw. unmöglich macht.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Chitosane in einer solchen Weise zu derivatisieren, daß sie in Tensidlösungen auch unter alkalischen Bedingungen klar löslich und tensidstabil sind, ohne daß sich das Eigenschaftsbild der Polymere dabei nachteilig verändert.

Beschreibung der Erfindung

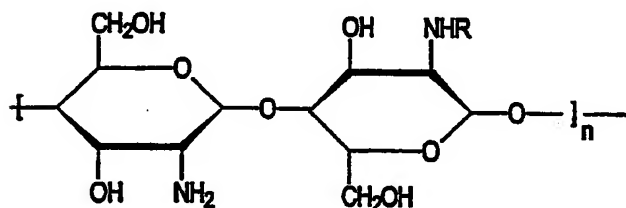
Gegenstand der Erfindung sind Biopolymere mit verbesserter Tensidlöslichkeit, die man erhält, indem man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Anlagerung von cyclischen Dicarbonsäureanhydriden an die kationischen Biopolymere deren Klärlichkeit in anionischen und nichtionischen Tensiden auch unter alkalischen Bedingungen ermöglicht, ohne daß dadurch die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymeren nachteilig beeinflußt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biopolymeren mit verbesserter Tensidlöslichkeit, bei dem man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.

Chitosane

Kationische Biopolymere vom Typ der Chitosane werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden — idealisierten — Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231 – 332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E. Onsoy et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen.

Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deprotoniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 27 01 266 bekannt. Die Herstellung von mikrokristallinem Chitosan wird in den Druckschriften WO 91105808 (Firextra Oy) und EP-B1 0382150 (Hoechst) beschrieben. Vorzugsweise werden Chitosane eingesetzt, die ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 800.000 bis 1.200.000 und insbesondere von etwa 1.000.000 Dalton sowie einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 75 bis 95 und insbesondere 82 bis 88% aufweisen.

Cyclische Dicarbonsäureanhydride

Die cyclischen Dicarbonsäureanhydride, die im Sinne der Erfindung für die Derivatisierung in Betracht kommen, leiten sich vorzugsweise von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ab. Typische Beispiele sind Anhydride auf Basis von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Methylbernsteinsäure, Phthalsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure und 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid. Bevorzugt ist der Einsatz von Malein-, Bernstein- und Glutarsäureanhydrid sowie deren Mischungen.

Verfahren

Für die Umsetzung werden die Chitosane vorzugsweise in 0,1 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 gew.-%iger Lösung vorgelegt, wobei sich als Lösungsmittel beispielsweise wäßrige Salzsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure oder Glycolsäure bewährt haben. Das molare Einsatzverhältnis der Chitosane — bezogen auf den Monomerbaustein — und der Dicarbonsäureanhydride kann 1 : 0,1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 1,0 betragen. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einem pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 6,5 durchgeführt. Dazu empfiehlt es sich, den pH-Wert durch Zugabe von wäßrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -carbonaten und/oder -hydrogencarbonaten einzustellen. Eine weitere, abweichende Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man beim pH-Wert der sauren Chitosanlösung (pH = 3,0 bis 4,0) das Anhydrid zugibt. Unter diesen Bedingungen ändert sich der pH-Wert des Endproduktes nur unwesentlich, die Viskosität wird jedoch signifikant abgesenkt.

Die cyclischen Anhydride können in Substanz eingesetzt werden, es ist jedoch bevorzugt, Lösungen in einem wassermischbaren Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 2-Butanon, Ethylendiglycoldimethylether, N-Methylpyrrolidon oder dergleichen zu verwenden. Die Reaktion kann bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 20 bis 50°C und eine Reaktionszeit von 0,5 bis 3 h. Wird ein leicht flüchtiges Lösungsmittel mitverwendet, empfiehlt es sich, dieses nach Abschluß der Reaktion im Vakuum wieder abzutrennen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Biopolymere verfügen über ausgezeichnete feuchtigkeitsregulierende und filmbildende Eigenschaften und eignen sich daher zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, speziell Haut- und Haarpflegemitteln, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 5 und vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die Zubereitungen können mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäuresethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder pflanzliche Eiweißfettsäurekondensate.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe kommen Emulgatoren, Überfettungsmittel, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein. Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycoethergruppe.

Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten: (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (a2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; (a4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga und (a5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (a6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerin-polyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als berflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest

glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkt übliche Homologenverteilung zugrunde liegt. Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin.

Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht: (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (b2) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose); (b3) Trialkylphosphate; (b4) Wollwachsalkohole; (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate; (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie (b7) Polyalkylenglycole.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolin-derivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke-, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L, Grünau GmbH), Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Periglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen.

Beispiele

Beispiel 1

Zu einer gerührten klaren Lösung von 10 g (46,2 mmol) Chitosan (Hydagen® CMF, M_ggewicht ca. 1.000.000 Dalt n, Deacetylierungsgrad: 82%) in 600 ml Wasser und 23,1 ml 2n Salzsäure wurden bei 30°C 4,65 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser gegeben, wobei sich ein pH-Wert von 6,1 einstellt und die Lösung austrübte. In die gerührte Mischung wurden 5,1 g (50,8 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 20 ml Aceton langsam

zugetropft, wobei der pH-Wert in einem Bereich von 6,1 bis 6,4 gehalten wurde. Die allmählich klar werdende Mischung wurde noch 1,5 h bei 30°C gerührt und das Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, die Menge an Bernsteinsäureanhydrid jedoch halbiert. Es wurde ein schwach trübes, viskoses, gelartiges Produkt erhalten, das bei pH-Werten oberhalb von 7 klar wurde.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Bernsteinsäureanhydrids 51 mmol Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Bernsteinsäureanhydrids 51 mmol Phthalsäureanhydrid eingesetzt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiele 5 bis 8 Vergleichsbeispiel V1

Jeweils 0,5 g der nach den Herstellbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Biopolymeren (Beispiele 5 bis 8) sowie 0,5 g eines handelsüblichen Chitosans (Vergleichsbeispiel V1) wurden in 100 ml einer 25 gew.-%igen Lösung von Kokosfettalkohol + 2 EO-sulfat-Natriumsalz (Texapon® NSO, Henkel KGaA) bzw. einer 20 gew.-%igen Lösung von Kokosalkylglucosid (Plantaren® 1200, Henkel KGaA) gelöst. Im Fall der erfindungsgemäßen Dicarbonsäureanhydridderivatisierten Biopolymere wurden klare Lösungen erhalten, die auch im alkalischen Bereich nicht austrübten. Im Fall des Handelsproduktes resultierten in beiden Fällen trübe Lösungen.

Anwendungsbeispiele 9 und 10

Tabelle 1

Shampooformulierungen

Komponente	Handelsprodukt	Bsp.9 Gew.-%	Bsp.10 Gew.-%
Biopolymer gemäß Beispiel 1		3,0	3,0
Kokosfettalkoholethersulfat	Texapon® NSO	12,0	-
Proteinhydrolysat	Gluadin® W 20	1,0	-
Alkylpolyglucosid/Ethersulfat	Plantaren® PS 10	-	20,0
Wasser, Verdickungs- und Konservierungsmittel		ad 100	

Patentansprüche

1. Biopolymere mit verbesserter Tensidlöslichkeit, dadurch erhältlich, daß man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von Biopolymeren mit verbesserter Tensidlöslichkeit, bei dem man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane einsetzt, die ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 800.000 bis 1.200.000 Dalton und einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 75 bis 95% einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man cyclische Dicarbonsäureanhydride einsetzt, die sich von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitosane — bezogen auf den M-nomerbaustein — und die Dicarbonsäureanhydride im molaren Verhältnis von 1:0,1 bis 1:1,5 einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einem pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 6,5 durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einem

pH-Wert im Bereich von 3,0 bis 4,0 durchführt.

8. Verwendung der Biopolymere nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65